Studien über die quantitative Bestimmung und Trennung des Wismutes.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Otto Löhr

aus Wesel (Rheinprovinz).

München.

Buchdruckerei von M. Ernst.

1893.

Studien über die quantitative Bestimmung und Trennung des Wismutes.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Otto Löhr

aus Wesel (Rheinprovinz).

München.
Buchdruckerei von M. Ernst.
1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0051

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Hofrates Professor Dr. Hilger ausgeführt, im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität zu Erlangen.

Die quantitative Bestimmung des Wismutes macht dem Analytiker viele Schwierigkeiten wegen der Leichtzersetzbarkeit seiner Salze. Man ist gezwungen, stets in saurer Lösung zu arbeiten, da man im anderen Falle Gefahr läuft, basische Salze auszufällen. Die vorliegende Arbeit beabsichtigt in erster Linie, die einzelnen quantitativen Bestimmungsmethoden des Wismutes auf ihren Wert und ihre Genauigkeit zu prüfen, sowie teils Verbesserungen, teils neue Verfahren in Gebrauch zu bringen; ferner in zweiter Linie eine sowohl vermittelst einer dieser Bestimmungen genaue als auch praktische Methode ausfindig zu machen, um die in der Technik soviel angewandten Legierungen des Wismutes, wie Wood'sches und Rose'sches Metall, quantitativ trennen zu können.

Zu diesen Versuchen ist es in erster Linie notwendig, ein chemisch reines Wismut sich herzustellen, das frei von den Beimengungen des käuflichen Wismutes, wie Arsen, Blei und Kupfer, ist. Es wurden zwei Verfahren zur Reindarstellung des Wismutes in Anwendung gebracht.

Zur Reindarstellung des Metalles nach J. Loewe[1]) wurde das käufliche Wismut in Salpetersäure gelöst und von dem unlöslichen Rückstande abfiltriert; das

[1]) Zeitschr. anal. chemie 1883, 498.

Filtrat mit so viel Wasser versetzt, als dies ohne Trübung geschehen konnte, dann so viel Natronlauge (80,0 Aetznatron in 1 Liter Wasser) hinzugefügt, bis alles Wismut als Hydrat ausgefällt war. Hierzu fügte man ein gleiches Volumen Lauge und goss unter Umschwenken nach und nach zu dem Niederschlage so lange syrupdickes Glycerin, bis völlige Lösung des Wismuthydroxydes erfolgt war, wobei andere, das Wismut begleitende Metalle, wie Nickel, Eisen, sowie auch Blei ungelöst bleiben. In dem ungelösten Rückstande befand sich Blei. Dieser Lösung setzte man einige Tropfen kohlensaures Natron zu, liess zur Klärung zwölf Stunden stehen, filtrierte vom schwarzbraunen Niederschlage ab, versetzte das alkalische, gelblich fast farblose Filtrat mit Traubenzucker, (fünffache Menge des aufgelösten Metalles), und liess die Mischung an einem mässig warmen, dunklen Orte stehen, wodurch sich zunächst das Silber und Kupfer als Metalle, resp. als Oxyde ausscheiden, im vorliegenden Falle schied sich nur Kupfer aus, filtrierte abermals und erhitzte die Lösung in einem gesättigten Kochsalzbade, wodurch alles Wismut in Form eines grauen, sich leicht absetzenden Schlammes ausgefällt wurde. Man dekantierte, wusch den Schlamm anfangs mit etwas natronhaltigem Wasser, dann mit reinem, bis das Waschwasser nicht mehr gelb gefärbt war, darauf mit schwefelsäurehaltigem Wasser und zuletzt mit heissem Wasser aus. Nach der Behandlung mit Alkohol und Aether wurde das Metall auf Fliesspapier getrocknet.

Nach P. L. Husskison's abgeändertem Verfahren wurde die Wismutlösung mit überschüssigem Ammoniak gefällt und mit ammoniakhaltigem Wasser aus-

gewaschen, bis das Filtrat keine blaue Farbe, vom Kupfer herrührend, mehr zeigte. Der Niederschlag wurde in einer Mischung von Natronlauge (80,0 Aetznatron in 1 Liter Wasser) und einem Zwölftel ihres Volumens Glycerin gelöst, vom Rückstande abfiltriert, mit einer Traubenzuckerlösung versetzt und durch Kochen die Abscheidung des Wismutes bewerkstelligt.

Das nach diesen beiden Methoden dargestellte Wismut war von gleicher Güte und konnten fremde Beimengungen nicht mehr nachgewiesen werden.

Mit diesem so gereinigten Wismut wurden zunächst die bekanntesten quantitativen Bestimmungen ausgeführt. Man bestimmt das Wismut als Wismutoxychlorid (Bi OCl), als Wismutoxyd (Bi_2O_3), als Schwefelwismut (Bi_2S_3), als metallisches Wismut (Bi) und als chromsaures Wismut ($Bi_2Cr_2O_9$).

Wägeform: Bi OCl, (Wismutoxychlorid).

Die beliebteste und am meisten angewandte Methode ist die Ausfällung des Wismutes als Wismutoxychlorid. Man hält sie für die genaueste. Die Methode wird verschieden ausgeführt. Man dampft entweder mit Salzsäure zur Ueberführung in Wismutchlorid ein oder neutralisiert die saure Lösung mit Ammoniak oder Aetzkali, fügt Chlorammonium oder Chlornatrium hinzu und fällt durch Zusatz von Wasser.

Zu unserem Versuche wurde das gereinigte Wismut in einem Becherglase mit möglichst wenig Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft und das Nitrat durch zweimaliges Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure in Wismutchlorid ($BiCl_3$) verwandelt. Dieses

Wismutchlorid wurde mit wenig Salzsäure aufgenommen und viel Wasser zugesetzt, wodurch sich das Wismut als Wismutoxychlorid abschied; ein weiterer Zusatz von Wasser darf keine Trübung mehr hervorrufen, widrigenfalls noch Wismut gelöst und ein weiterer Zusatz von Wasser nötig ist. Nach dem Absetzen wurde der Niederschlag auf ein gewogenes und bei 100° getrocknetes Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Das Wismutoxychlorid wird beim Waschen etwas zersetzt und dadurch als Wägeform wenig geeignet. Es ist deshalb vorzuziehen, das Oxychlorid durch Schmelzen mit Cyankalium in metallisches Wismut überzuführen. Zu diesem Zwecke wurde bei einer anderen Bestimmung das Wismutoxychlorid mit der fünffachen Menge Cyankalium in einem Porzellantiegel geschmolzen und einige Zeit beim Schmelzen erhalten, um einen guten Regulus zu bekommen. Die Schmelze wurde in einem Becherglase mit Wasser behandelt, das metallische Wismut auf ein Filter gesammelt, zuerst mit Wasser, bis alles Cyankalium entfernt, dann mit absolutem Alkohol, zuletzt mit Aether gewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Alkohol und Aether sollen ein schnelles Trocknen bewirken, um so das Wismut durch längeres Trocknen und zu grosse Wärme nicht zu oxydieren. Die Resultate waren bei der Wägung als Wismutoxychlorid weniger genau, bei der Wägung als metallisches Wismut zufriedenstellend.

1) Als Wismutoxychlorid gewogen:

Angewandte Substanz 0,459; Wismutoxychlorid 0,5685; Wismut 0,455 = 99,13 %.

angewandte Substanz 1,431; Wismutoxychlorid 1,77975; Wismut 1,4265 = 99,68%.

Statt 100 wurden also 99,13 und im zweiten Falle 99,68 erhalten.

2) Als metallisches Wismut gewogen:

Angewandte Substanz 1,0285; Wismut ,10268; statt 100 also 99,83,
„ „ 0,987; „ 0,9831; „ 100 „ 99,91.

Wägeform: Bi_2S_3 (Schwefelwismut).

Zur Bestimmung des Wismutes als Schwefelwismut Bi_2S_3 wurde das gereinigte Metall in möglichst wenig Salpetersäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Die Lösung ist vorteilhaft in einem hohen Becherglase auszuführen und mit einem Uhrglase notwendig zu bedecken. Die so erhaltene Lösung wurde mit so viel Wasser verdünnt, als dies ohne Trübung geschehen konnte, und dann ein langsamer Strom Schwefelwasserstoff, etwa eine halbe Stunde lang, eingeleitet, bis die Flüssigkeit klar geworden war. Das ausgeschiedene Schwefelwismut wurde auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser möglichst schnell ausgewaschen und zur Beseitigung des mit ausgefallenen Schwefels erst mit Alkohol, dann mit Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder mit Alkohol behandelt. Nachdem der Niederschlag bei 100° getrocknet, wurde er gewogen.

Das Schwefelwismut oxydiert sich nun sehr leicht an der Luft und entstehen dadurch Ungenauigkeiten, selbst wenn noch so schnell die Auswaschung des Niederschlages vor sich geht. Um nun diese Uebelstände, sowie das lästige Auswaschen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff zu vermeiden, wurden andere Proben, bevor in die Lösung des zu bestimmenden

Wismutes Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, mit Cyankalium versetzt. Das Cyankalium scheidet allerdings Wismut aus seiner Lösung aus, man setzt am besten ein Stück festes Cyankalium zu, welches beim Einleiten von Schwefelwasserstoff schon gelöst wird, jedoch wird das ausgeschiedene Wismut ebenfalls in Schwefelwismuth verwandelt. Man erhielt so ein schwefelfreies Schwefelwismut, das, um schnelles Trocknen zu bewirken, noch mit Alkohol und Aether behandelt wurde. Die so ausgeführten Analysen waren von ziemlicher Genauigkeit.

1) Ohne Zusatz von Cyankalium:
angewandte Substanz 1,1015; Schwefelwismut 1,359;
Wismut 1,1041 = 100,14 %
angewandte Substanz 0,9585; Schwefelwismut 1,176
Wismut 0,954 = 99,53 %
2) mit Zusatz von Cyankalium:
angewandte Substanz 0,825; Schwefelwismut 1,014;
Wismut 0,824 = 99,88 %
angewandte Substanz 1,099; Schwefelwismut 1,352;
Wismut 1,0985 = 99,95 %

Man kann auch das Schwefelwismut ähnlich dem Wismutoxychlorid durch Schmelzen mit Cyankalium zu metallischem Wismut reduzieren, was zu annehmbaren Resultaten führte.

Angewandte Substanz 1,032; reduziertes Wismuth 1,03 = 99,81%

Wägeform: $Bi_2Cr_2O_9$ (chromsaures Wismut).

Die Bestimmung als chromsaures Wismut wurde nach Loewe ausgeführt. Das gereinigte Wismut wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst mit Wasser verdünnt und neutralisiert, als dies ohne Trübung möglich war. Zu dieser vorher auf dem Wasserbade

erwärmten Lösung wurde Kaliumbichromatlösung im geringen Ueberschuss zugesetzt, wodurch sich das Wismut als ein gelber, flockiger Niederschlag ausschied, der nach dem Erwärmen, von ungefähr 15 Minuten, rothgelb und krystallinisch wurde. Der sich gut zu Boden setzende Niederschlag wurde auf ein Filter gesammelt, mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, als die ablaufende Flüssigkeit noch gefärbt war, und bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei dieser Methode wurde stets zu viel Wismut gefunden, trotz sorgfältigen Auswaschens und starken Trocknens. Bei anderen Versuchen wurde der Niederschlag deshalb nach dem Auswaschen durch Wasser, mit Alkohol und dann mit Aether behandelt. Die so ausgeführten Analysen waren, wie nachstehende Resultate zeigen, sehr genau. Wahrscheinlich haftet dem Chromat Wasser an, das durch Trocknen ohne Zersetzung des Chromates nicht beseitigt werden kann, durch Alkohol aber fortgenommen wird.

1) Ohne Auswaschung mit Alkohol:

angewandte Substanz 0,8395; Wismutchromat ($Bi_2Cr_2O_9$) 1,353; Wismut 0,846 = 100,77 %

angewandte Substanz 0,913; Wismutchromat ($Bi_2Cr_2O_9$) 1,4665; Wismut 0,9174 = 100,48 %

2) durch Behandlung mit Alkohol:

angewandte Substanz 1,225; Wismutchromat ($Bi_2Cr_2O_9$) 1,956; Wismut 1,224 = 99,92 %

angewandte Substanz 0,9865; Wismutchromat ($Bi_2Cr_2O_9$) 1,576; Wismut 0,9859 = 99,93 %

Wägeform: Bi_2O_3 (Wismutoxyd).

Die Bestimmung des Wismutes als Wismutoxyd Bi_2O_3 durch Fällung mit Ammoniumkarbonat ist

weniger genau und wurde deshalb diese Bestimmung in anderer Weise ausgeführt.

Die Thatsache, dass Wismutoxydlösungen durch alkalische Zinnchlorürlösung zu Wismutoxydul reduziert werden, wurde benutzt um eine quantitative Bestimmungsmethode des Wismutes zu begründen. Das Wismut wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, ohne dass eine Trübung entstehen darf. Diese Lösung wurde in einem geräumigen Becherglase auf der Asbestplatte bis circa 80° erwärmt, möglichst neutralisiert und mit alkalischer Zinnchlorürlösung versetzt, wodurch sofort ein schwarzer Niederschlag von Wismutoxydul (Bi O) entstand. Die Mischung wurde unter Umrühren mit einem Glasstabe noch längere Zeit auf dieser Temperatur gehalten, wodurch sich der Niederschlag zu einer schwammigen Masse zusammenballte und die Flüssigkeit sich klärte. Es ist dies ein Zeichen, dass alles Wismut reduziert ist. Es ist noch darauf zu achten, dass Kalilauge hinlänglich vorhanden ist, um das Ausfallen von metallischem Zinn, wie schon oben erwähnt, zu verhüten. Die Zinnchlorürlösung ist stets frisch herzustellen. Der schwarze Niederschlag wurde sofort auf ein Filter gesammelt, mit Kalilauge haltigem Wasser, dann mit heissem Wasser ausgewaschen und zuletzt mit Alkohol und Aether behandelt, um das bei gelinder Wärme stattfindende Trocknen zu befördern und zu beschleunigen. Das Wismutoxyd wurde in einen vorher geglühten und gewogenen Porzellantiegel gebracht, das Filter für sich allein am Platindraht verbrannt und mit dem Wismutoxydul, nach Zugabe von ein bis zwei Tropfen konzentrierter Salpetersäure, über dem Bunsen-

brenner geglüht. Die Salpetersäure wird zugesetzt, um reduziertes Wismut in salpetersaures Salz zu verwandeln, das sich beim Erhitzen zersetzt. Das so erhaltene Wismutoxyd (Bi_2O_3) wurde gewogen.

Man kann auch das durch Reduktion erhaltene Wismutoxydul mit Cyankalium zusammenschmelzen und zu metallischem Wismut reduzieren. Man schmolz das Wismutoxydul mit Cyankalium im Porzellantiegel und löste die Schmelze in Wasser auf, sammelte das reduzierte Wismut auf ein gewogenes Filter, wusch es gut aus, behandelte es mit Alkohol und Aether, trocknete es schliesslich bei mässiger Wärme. Die vielen angestellten Versuche lieferten nach dieser Methode die genauesten Resultate.

1) als Wismutoxyd Bi_2O_3 gewogen:

angewandte Substanz 1,3785; Wismutoxyd 1,538;
Wismut 1,3789 = 100,02 %.
angewandte Substanz 0,5895; Wismutoxyd 0,6573;
Wismut 0,5893 = 99,96%,
angewandte Substanz 0,892; Wismutoxyd 0,995;
Wismut 0,892 = 100,00%,
angewandte Substanz 1,602; Wismutoxyd 1,7872;
Wismut 1,6023 = 100,01 %.
angewandte Substanz 1,544; Wismutoxyd 1,722;
Wismut 1,544 = 100,00%,
angewandte Substanz 1,8105; Wismutoxyd 2,01925;
Wismut 1,8104 = 99,99%.

2) Mit Cyankalium reduziert und als metallisches Wismut (Bi) gewogen:

angewandte Substanz 1,2395; Wismut 1,2391 = 99,96%,
„ „ 1,0535; „ 1,0537 = 100,01%,
„ „ 1,4935; „ 1,4932 = 99,98%.

Zum Vergleiche der Genauigkeit der einzelnen Methoden wurden noch verschiedene Analysen an Wismutoxydsalzen ausgeführt. Es wurde eine Lösung von salpetersaurem Wismut dargestellt, die in 100 ccm

2,0 Salz enthielt. Von dieser Lösung wurden zu jeder Analyse 25 ccm Lösung angewandt. Es wurden gefunden bei der Fällung als Wismutoxychlorid 2,06 %, als Schwefelwismut 2,04 %, als Wismutchromat 2,05 %, als Wismutoxyd (mit alkalischer Zinnchlorürlösung 2,01 %.

Die an basisch salpetersaurem Wismut ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

angewandte Substanz 0,952; als Bi O Cl gefällt und als Bi gewogen, 0,7495 = 78,72 % Bi.

angewandte Substanz 0,8395; als $Bi_2 S_3$ gewogen 0,8165; Wismut 0,6634 = 79,02 % Bi.

angewandte Substanz 0,959; als $Bi_2 Cr_2 O_9$ gewogen 1,2095; Wismut 0,7566 = 78,89 % Bi.

angewandte Substanz 1,1515; mit alkalischer Zinnchlorürlösung gefällt und als Wismutoxyd ($Bi_2 O_3$) gewogen 1,0135; Wismut 0,9086 = 78,9 % Bi.

Ausser diesen angeführten Bestimmungen wird noch die als arsensaures Wismutoxyd vielfach genannt, doch behalte ich mir vor, dieselbe bei den maassanalytischen Bestimmungen des Wismutes näher zu beleuchten. Vorerst soll es die Aufgabe sein, eine dieser Methoden praktisch zu verwenden, für die Trennung von Wismuth und Blei.

Trennung von Wismut und Blei.

In einer Mitteilung über die verschiedenen Trennungsmethoden des Bleies von Wismut empfiehlt Hermann Herzog jun.[1]) ein neues Verfahren, welches sich auf Abscheidung des Wismutes als basisch

[1]) Journal of analitical chemistry I. 245.

essigsaures Salz durch Kochen mit essigsaurem Natron in neutraler Lösung gründet. Zur Ausführung versetzt man die Lösung der Nitrate mit kohlensaurem Natron, bis ein schwacher aber deutlicher, bleibender flockiger Niederschlag entstanden ist. Schüttelt oder rührt man kräftig um, so wird der Niederschlag krystallinisch und setzt sich schnell zu Boden. Nachdem man sich hierauf überzeugt hat, dass auf Zusatz eines weiteren Tropfens einer Lösung von kohlensaurem Natron zu der klaren Flüssigkeit noch ein Niederschlag gebildet wird, fügt man essigsaures Natron zu und erhitzt dann während anderthalb bis zwei Stunden zum starken Kochen. Der entstandene Niederschlag wird heiss abfiltriert, mit kochendem Wasser ausgewaschen, alsdann in warmer Salpetersäure gelöst und das Wismut durch kohlensaures Ammon gefällt. Das im Filtrat von dem basisch essigsauren Wismut enthaltene Blei wird in bekannter Weise bestimmt. Die Beleganalysen sind sehr zufriedenstellend.

Nach obigen Angaben wurden zwei Analysen gemacht, doch konnte bei der genauesten Arbeit kein günstiges Resultat erzielt werden. Bei diesem Verfahren sind auch verschiedene Nachteile zu beobachten, welche dazu beitragen, diese Bestimmung ungenau zu machen. Bei dem langen Kochen schäumte die Flüssigkeit sehr und setzte sich der Niederschlag fest an die Wanduugen des Gefässes, ferner, was die Hauptsache ist, durch das lange Kochen wurde stets Blei mitgerissen, so dass bei beiden ausgeführten Analysen zu wenig Blei und zu viel Wismut gefunden wurde. Zudem ist die Fällung als basisch essigsaures Wismut nicht vollständig. Nach einstündigem Kochen

konnte in der abfiltrierten Flüssigkeit noch immer Wismut nachgewiesen werden.

Die Trennung des Wismutes von Blei wurde dagegen mit gutem Erfolge vermittelst Schwefelsäure und zwar am bequemsten nach folgendem Verfahren ausgeführt:

Eine Auflösung von Blei und Wismut in Salpetersäure wurde in einem hohen Becherglase auf dem Wasserbade bis zur Trockne und zur Ueberführung der Nitrate in Chloride mit konzentrierter Salzsäure zweimal eingedampft. Der Rückstand mit etwas verdünnter Salzsäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt, soweit dies ohne Trübung geschehen konnte, und erwärmt, um das Chlorblei nach Möglichkeit in Lösung zu bringen. Zu dieser Lösung wurde, mit einem Zusatz von Alkohol, verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, wodurch das Blei als schwefelsaures Blei ($PbSO_4$) ausgeschieden wurde, während das Wismut in Lösung blieb. Die Umwandlung der salpetersauren Salze in Chloride geschieht, weil durch Zusatz von Alkohol das salpetersaure Wismut als basisches Salz ausfallen würde, während das Chlorid in Alkohol ohne Zersetzung löslich ist. Nach 12stündigem Stehen sammelte man das Bleisulfat auf ein Filter, wusch dasselbe mit salzsäurehaltigem Wasser und zuletzt mit Alkohol aus. Der bei 100^0 getrocknete Niederschlag wurde möglichst vom Filter losgelöst, in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, das für sich am Platindraht verbrannte Filter hinzugefügt, über dem Bunsenbrenner geglüht und als schwefelsaures Bleioxyd ($PbSO_4$) gewogen. Vor dem Glühen muss etwa reduziertes Blei vermittelst Salpeter-

säure und Schwefelsäure wieder in Sulfat verwandelt werden.

Das Filtrat (falls durch Auswaschen zu sehr verdünnt, muss abgedampft werden) wurde mit verdünnter Kalilauge versetzt, bis eine geringe Trübung sich eingestellt hatte. Zu dieser Mischung, die sich in einem geräumigen Becherglase befinden muss, wurde nach dem Erwärmen bis 80° auf einer Asbestplatte eine frisch bereitete alkalische Zinnchlorürlösung zugesetzt, wodurch sich das Wismut als Oxydul abschied. Diese Mischung wurde unter Umrühren noch weiter so lange erwärmt, bis die überstehende Flüssigkeit klar geworden und das Wismut sich zu einer schwammigen Masse zusammengeballt hatte, erst dann ist die Ausfällung quantitativ und kann leicht auf ein Filter gesammelt werden. Das Wismutoxydul wurde sofort auf ein Filter gesammelt und zuerst mit Kalilauge haltigem Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nach schwachem Ansäuern nicht mehr getrübt wurde, dann mit heissem Wasser solange ausgewaschen, als die ablaufende Flüssigkeit mit Platinchlorid Kalium anzeigte, oder auf dem Platinblech verdampt, einen Rückstand hinterliess. Hierauf mit Alkohol und Aether behandelt und bei gelinder Wärme den Aether verdunsten lassend, wurde der Niederschlag in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, das am Platindraht verbrannte Filter hinzugefügt, über dem Bunsenbrenner nach Zugabe von ein bis zwei Tropfen konzentrierter Salpetersäure geglüht und als Wismutoxyd gewogen. Man kann auch mit Cyankalium reduzieren und als metallisches Wismut wägen. Die Resultate

waren überraschend genau und wurde bei keiner Analyse ein Verlust von Wismut wahrgenommen.

Die Mischung bestand aus 1,269 Blei und 1,284 Wismut. Es wurden gefunden 1,8575 Bleisulfat ($PbSO_4$) und 1,408 Wismutoxyd (Bi_2O_3); diese Zahlen entsprechen 1,2689 Blei und 1,28389 Wismut, von 2,553 angewandter Substanz wurden also 2,55279 gefunden. Auf 100 berechnet: 49,7% Blei und 50,29% Wismut = 99,99%.

Andere Versuche wurden gemacht mit käuflichem Wismut und einem Wismut, erhalten beim Raffinieren des Blicksilbers. Bei dem ersten Versuche wurden 1,894 Substanz angewandt und 2,098 Wismutoxyd erhalten = 1,881 Wismut = 99,32%, Blei wurde nicht gefunden, das Fehlende waren mechanische Beimengungen; bei dem zweiten wurde 1,74625 Substanz angewandt, erhalten 1,919 Wismutoxyd = 1,7205 Wismut = 98,53%, Bleisulfat 0,005 = 0,0034 Blei = 0,19%. Statt 100 also 98,72; der Verlust erklärt sich durch andere Verunreinigungen.

Da diese Versuche so glänzende Resultate lieferten, wurde erstrebt, dieser Methode eine grössere praktische Verwendung zu verschaffen. Es ist dieses nun auch gelungen, indem zwei sehr viel angewandte Legierungen, das Wood'sche und das Rose'sche Metall, dazu dienten, die bequeme und gute Ausführung sowie die Genauigkeit dieser Methode zu bestätigen.

Trennung von Zinn, Blei, Wismut und Cadmium.

(Wood'sches Metall.)

Die gepulverte Legierung wurde in einem Becherglase mit Salpetersäure übergossen und das Becherglas

mit einem Uhrglase geschlossen. Nachdem die Heftigkeit der Reaktion nachgelassen hatte, spülte man die auf das Uhrglas geschleuderten Tropfen mit Salpetersäure in das Becherglas und dampfte auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein. Zu dem Rückstande wurde Wasser und verdünnte Salpetersäure gesetzt, um das Ausfallen basischer Wismutsalze zu verhindern. Der ungelöst gebliebene Teil, bestehend aus Metazinnsäure, wurde auf ein Filter gesammelt mit schwach Salpetersäure haltigem Wasser und zur Entfernung der Salpetersäure mit reinem Wasser gewaschen. Der gewaschene und mit Alkohol abgespülte Niederschlag wurde bei 100° getrocknet, der Niederschlag in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht und das veraschte Filter hinzugegeben. Um etwa reduziertes Zinn zu oxydieren wurde ein Tropfen konzentrierter Salpetersäure zugesetzt und dann bis zur Gewichtskonstanz geglüht; nach dem Erkalten wurde gewogen.

Das Filtrat der Metazinnsäure nebst Waschwasser wurde auf dem Wasserbade in einem Becherglase zur Trockne, der Trockenrückstand zweimal mit konzentrierter Salzsäure zur Ueberführung der salpetersauren Salze in Chloride, eingedampft, mit Salzsäure haltigem Wasser wieder aufgenommen und zur Lösung des Chlorbleies auf dem Wasserbade erwärmt. Diese Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure und nach einigem Erkalten mit Alkohol versetzt, wodurch alles Blei als Bleisulfat gefällt wurde. Nach zehnstündigem Stehen wurde der Niederschlag auf ein Filter gesammelt, mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschen, schliesslich bei 100° getrocknet. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag möglichst vom Filter

gelöst, nebst dem veraschten Filter in einen Porzellantiegel gebracht, mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure und dann mit zwei Tropfen Schwefelsäure eingedampft, um das reduzierte Blei wieder in Sulfat zu verwandeln. Sobald sich keine weissen Dämpfe mehr entwickelten, wurde stark geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

Das Filtrat vom Bleisulfat wurde mit Kalilauge bis zur gelinden Trübung versetzt und soviel Cyankalium zugegeben, um das Wismut einerseits zu fällen, andrerseits das Cadmium als Cadmiumcyanidcyankalium in Lösung zu halten. Das Wismut geht mit Cyankalium keine lösliche Doppelverbindung ein, sondern bleibt als Hydroxyd mit einem geringen Cyangehalt ungelöst. Der Niederschlag wurde auf ein Filter gesammelt, mit Cyankalium haltigem Wasser, dann mit reinem Wasser ausgewaschen. Wegen der anhaftenden Kaliumsalze, die durch Auswaschen nicht entfernt werden können, wurde der Niederschlag in heisser Salzsäure gelöst. Diese mit Wasser verdünnte Lösung wurde mit Kalilauge bis zur geringen Trübung versetzt und mit alkalischer Zinnchlorürlösung bis 80° erwärmt, bis die Flüssigkeit wieder klar und das Wismutoxydul sich als schwammige Masse abgeschieden hatte. Sofort wurde die Masse auf ein Filter gesammelt, mit Kalilauge haltigem Wasser zur Entfernung des Zinns, mit heissem Wasser zur Entfernung der Alkalien ausgewaschen und nach dem Behandeln mit Alkohol und Aether gelinde getrocknet. Das Wismutoxydul, sowie das veraschte Filter wurde in einem Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

In das das Cadmiumcyanidcyankalium enthaltene und erwärmte Filtrat wurde eine halbe Stunde lang Schwefelwasserstoff zur Fällung des Cadmiums als Schwefelcadmium eingeleitet, auf ein getrocknetes und gewogenes Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Lösung des Cadmiums muss erwärmt werden, damit sich der Niederschlag besser absetzt und das Filtrieren erleichtert wird.

Das Zinn wurde als Zinnoxyd SnO_2, das Blei als Bleisulfut $PbSO_4$, das Wismut als Wismutoxyd Bi_2O_3 und das Cadmium als Schwefelcadmium CdS gewogen. Die beiden ausgeführten Analysen ergaben folgende prozentische Zusammensetzung des Wood'schen Metalles:

Zinn (Sn) 14,23%; Blei (Pb) 26,29%; Wismut (Bi) 49,11%; Cadmium (Cd 10,29%),

Zinn (Sn) 14,25%; Blei (Pb) 26,23%; Wismut (Bi) 49,05%; Cadmium 10,29%.

Im ersten Falle 99,92%, im zweiten 99,88% statt 100%.

Trennung von Zinn, Blei und Wismut.

(Rose'sches Metall.)

Die Trennung der Metalle im Rose'schen Metall gestaltet sich noch viel einfacher. Eine abgewogene Menge der gepulverten Legierung wurde mit Salpetersäure in einem bedeckten Becherglase übergossen, nachdem die Heftigkeit der Reaktion nachgelassen, das Uhrglas mit Salpetersäure abgespült und diese Mischung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Salpetersäure und Wasser aufgenommen. Die dabei ungelöst gebliebene Metazinnsäure wurde auf ein Filter gesammelt, mit Salpetersäure haltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen

und bei 100° getrocknet. Der möglichst vom Filter befreite Niederschlag nebst dem veraschten Filter wurde in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure, zur Oxydierung des reduzierten Zinns, über dem Bunsenbrenner geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

Das Filtrat der Metazinnsäure wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und zur Ueberführung der Nitrate in Chloride zweimal mit Salzsäure behandelt. Der mit Salzsäure und Wasser aufgenommene zur Lösung des Chlorbleies erwärmte Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure, nach einigem Erkalten zur vollständigen Fällung des Bleisulfates mit Alkohol versetzt. Nach dem Sammeln und Auswaschen des Niederschlages wurde derselbe bei 100° getrocknet, in einen Porzellantiegel gebracht und das veraschte Filter hinzugefügt. Zur Wiederumwandlung des reduzierten Bleies in Sulfat wurde der Inhalt des Tiegels mit konzentrierter Salpetersäure, dann mit Schwefelsäure behandelt, stark geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

Das Filtrat des Bleisulfates, in dem sich nur noch Wismut befand, wurde mit Kalilauge bis zur gelinden Trübung versetzt, erwärmt und dann mit alkalischer Zinnchlorürlösung die Fällung des Wismutes als Oxydul bewirkt. Nachdem noch so lange unter Umrühren mit einem Glasstabe erwärmt war, bis die Flüssigkeit klar geworden und der Niederschlag sich auf dem Boden des Becherglases als schwammige Masse abgesetzt hatte, wurde derselbe sofort auf ein Filter gesammelt, zur Entfernung des Zinns mit Kalilauge haltigem Wasser, dann mit heissem Wasser ausgewaschen. Der mit

Alkohol und Aether behandelte Niederschlag wurde nach gelindem Trocknen nebst dem veraschten Filter in einem gewogenen Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

Bei dieser Trennung wurde Zinn als Zinnoxyd (SnO_2), Blei als Bleisulfat ($PbSO_4$), Wismut als Wismutoxyd gewogen. Die Bestimmung des Rose'schen Metalles ist sehr leicht und mit guten Resultaten auszuführen, wie die beiden Analysen zeigen.

Zinn (Sn) 22,69 %, Blei (Pb) 27,31 %, Wismut (Bi) 49,86 % = 99,86 %.
» 22,78 %, » 27,22 %, » 49,91 % = 99,91 %.

Kritische Studien über die bestehenden maassanalytischen Bestimmungen des Wismutes.

R. Schneider[1]) hat das Verhalten von arsensaurem Wismut gegen Salpetersäure eingehend studiert. Nach seinen Beobachtungen soll das arsensaure Wismut nicht ganz unlöslich sein in Salpetersäure, es soll in geringer Menge gelöst werden und zwar mehr von heisser als von kalter, mehr von konzentrierter als von verdünnter Salpetersäure. Dagegen fand er, übereinstimmend mit Salkowski's früheren Beobachtungen,[2]) dass bei Anwesenheit von Arsensäure oder arsensaurem Kali das arsensaure Wismut selbst in starker Salpetersäure unlöslich ist.

Diese Eigenschaft benutzte Kuhara[3]) zu einer maassanalytischen Bestimmung des Wismutes, indem er die gewichtsanalytische Bestimmung als arsensaures Wismutoxyd nach H. Salkowsky und die maassanalytische Bestimmung der Arsensäure durch Uranlösung nach Bödeker[4]) kombinierte. Zu dieser Bestimmung sind also eine Arsenlösung von bestimmtem Gehalt, sowie eine Uranlösung notwendig. Die angewandte Uranacetatlösung war so gestellt, dass 1 ccm. der Lösung 0,0054 P_2O_5 entsprachen. Zur Darstellung

[1]) Journal f prakt. chemie N. F. 20. 418.
[2]) Journal f. prakt. chemie 104, 170.
[3]) Chem. News. 41. 153.
[4]) Ann. d. Chemie u. Pharm. 117, 195.

der Arsensäurelösung wurden 20,0 arsensaures Natron zu einem Liter gelöst und dieselbe auf die Uranacetatlösung gestellt; im vorliegenden Falle entsprachen 10 ccm. Arsensäurelösung 15 ccm. Uranacetatlösung. Die Titration soll in essigsaurer Lösung vor sich gehen.

Es wurden 5,0 Wismutnitrat zu 250 ccm vermittelst Salpetersäure haltigem Wasser gelöst und hiervon zu jeder Titration 10 ccm angewandt. Zunächst wurden 10 ccm Wismutnitratlösung mittelst eines geringen Ueberschusses der arsensauren Natronlösung versetzt, nach der Abscheidung des Wismutes schwach mit Ammoniak übersättigt, Essigsäure im Ueberschuss hinzugefügt und das zuviel zugesetzte arsensaure Natron durch Zurücktitrieren mit essigsaurer Uranacetatlösung bestimmt. Es wurde solange Uranacetatlösung zugesetzt bis ein herausgenommener Tropfen sich mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung an der Berührungsstelle braun färbte. Die Flüssigkeit wurde während der Titration auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der verbrauchten Menge Uranacetatlösung berechnet man die zur Fällung des Wismutes notwendig gewesene Natriumarsenatlösung, woraus sich dann der Wismutgehalt ergibt.

Es wurden mit der gleichen Wismutnitratlösung zwanzig Titrationen ausgeführt, doch jede lieferte ein anderes Resultat. Wahrscheinlich ist, dass je nach Umständen, Verdünnung u. s. w. verschieden zusammengesetzte Verbindungen von Arsensäure mit Wismut entstehen und dadurch verschiedene Mengen Arsensäure zur Fällung notwendig sind. Ferner wurde die Beobachtung gemacht, dass der nach dem Stehenlassen sich absetzende Niederschlag ebenfalls mit Ferro-

cyankalium braune Färbung annahm, während die überstehende Flüssigkeit, die bei der Titration eine Färbung gegeben hatte, jetzt diese Eigenschaft nicht mehr zeigte; was auf eine verschiedenartige Einwirkung zwischen Arsensäure, Uranacetat und Wismutsalze schliessen lässt.

Diese Methode ist daher von so vielen Zufälligkeiten abhängig, dass sie sich zur Bestimmung des Wismutes, wo es auf Genauigkeit ankommt, nicht eignet. Ausserdem ist dieselbe für den Analytiker auch keine Zeitersparnis; denn in derselben Zeit lässt sich eine gewichtsanalytische Bestimmung ausführen, von der man grössere Genauigkeit erlangt.

Eine weitere maassanalytische Bestimmung ist die von Buisson et Ferray.[1]) Sie beruht auf der Fällung des Wismutes mit Jodsäurelösung und Bestimmung der überschüssigen Jodsäure, indem man sie mit Jodkaliumlösung und Schwefelsäure zersetzt, dann das entstandene freie Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Diese Methode soll für alle Wismutzusammensetzungen brauchbar sein, doch speziell für das basisch salpetersaure Wismut, welches oft mit Oxychlorür im Handel verfälscht ist. Es handelt sich darum, die Quantität des enthaltenen basisch salpetersauren Wismutes in demselben zu bestimmen. Das Salz soll in Essigsäure gelöst werden, wodurch das Oxychlorür ungelöst bleibt.

0,5 Salz werden in etwas Essigsäure gelöst und mit wenig Wasser versetzt; die Lösung mit Natriumbikarbonat gesättigt, bis ein geringer Niederschlag entsteht, der Niederschlag wieder durch Essigsäure im

[1]) Moniteur scientifique 3, 900.

Ueberschuss gelöst, um einen Niederschlag auf Zusatz von Wasser zu verhindern, dann zum Kochen erhitzt und filtriert, um das etwa vorhandene Eisen oder Oxychlorür zu entfernen. Zu dem Filtrat fügt man 25 ccm Jodsäurelösung und Wasser bis zu 250 ccm. Man schüttelt gut um und bringt die Flüssigkeit nach einigen Augenblicken auf ein trocknes Filter. Zu 100 ccm der klaren Flüssigkeit fügt man verdünnte Schwefelsäure und Jodkaliumlösung, in dem Verhältnis , die nicht verbrauchte Jodsäure zu zersetzen und das freigemachte Jod zu lösen, was man leicht daran erkennt, dass keine Jodteilchen auf der Oberfläche schwimmen. Das freigemachte Jod wird durch Natriumthiosulfat bestimmt und nach dem Jod die nicht gebundene Jodsäure, daraus die gebundene, die die Menge des ausgefällten Wismutes angibt. Das Jodkalium muss frei sein von Jodsäure, man erkennt dies durch Zusatz von Salzsäure und Schütteln mit Chloroform. Die Jodsäurelösung wird durch Auflösen von 30,0 krystallisierter Jodsäure zu einem Liter Wasser. Den Titer stellt man mit reinem Wismut; ferner wendet man eine gesättigte Jodkaliumlösung an. Die Natriumthiosulfatlösung soll so konzentriert sein, dass durch 10 ccm Jodsäure in Freiheit gesetztes Jod mit 30 bis 40 ccm gebunden wird. Nach oben angegebener Vorschrift wurden viele Versuche angestellt, doch war kaum ein annäherndes Resultat zu erlangen. Abgesehen davon, dass diese Art der Titration schon wegen der Flüchtigkeit des Jodes nicht empfehlenswert ist, so ist doch auch manches Andere dieser Methode wohl schwerlich durchführbar. Erhitzt man nämlich, wie angegeben, die essigsaure Lösung, so entsteht ein Niederschlag von

basisch essigsaurem Wismut, das durch Essigsäure nicht wieder in Lösung zu bringen ist; es wurde deshalb das Kochen unterlassen. Bei der Fällung durch Jodsäure wurde ferner beobachtet, dass, trotzdem im Ueberschuss Jodsäure vorhanden war, nicht alles Wismut ausfiel, sondern im Filtrat durch Jodsäure nochmals ein Niederschlag entstand. Es wurde deshalb nach dem Schütteln einige Stunden stehen gelassen, wodurch die Ausfällung vollständig wurde. Der Verfasser gibt nun an, dass zu dieser essigsauren Lösung mit Schwefelsäure versetzte Jodkaliumlösung zugesetzt werden soll. Jodsäurelösung von dieser Konzentration scheidet schon Jod aus, welche Reaktion durch die überschüssige Essigsäure verstärkt wird. Durch die Schwefelsäure aber ist schon die Jodwasserstoffsäure aus dem Jodkalium frei gemacht und bleibt also die Essigsäure ungebunden. Die Essigsäure wirkt aber auf das Natriumthiosulfat zersetzend ein und in Folge davon entsteht ein grösserer Verbrauch von Natriumthiosulfat, um das Jod zu binden. Es wurde deshalb immer eine grössere, aber doch jedes Mal verschiedene Menge Natriumthiosulfat gebraucht, als der Berechnung nach nöthig war.

Diese Methode ist also ebenso, wie die obenangegebene, zu verwerfen.

Die in vorstehenden Mitteilungen niedergelegten Resultate berechtigen zu folgenden Schlüssen:

1) Die Bestimmungen als chromsaures Wismut, sowie als Wismutoxyd, erhalten durch Reduktion mit alkalischer Zinnchlorürlösung, sind die besten. Die Methode durch Fällung mit Schwefelwasserstoff führt oft zu ungenauen Resultaten wegen der Leichtoxydierbarkeit des Schwefelwismutes, obgleich diese Methode durch Fällung in cyanwasserstoffsaurer Lösung an Genauigkeit zunimmt. Aber besonders zu empfehlen und auch in den meisten Fällen am besten anwendbar, ist die Fällung des Wismutes vermittelst alkalischer Zinnchlorürlösung.

2) Zum guten Gelingen dieser Methode hat man Folgendes zu beobachten. Die alkalische Zinnchlorürlösung muss frisch bereitet und klar sein, sowie einen Ueberschuss an Aetzkali enthalten, um einen Ausfall von Zinn zu verhüten, welcher leicht durch die etwa noch saure Wismutlösung befördert werden könnte. Die Wismutlösung muss möglichst neutral sein; das sich beim Neutralisieren etwa ausscheidende Wismut ist für die Genauigkeit der Methode nicht von Nachteil. Ferner höre man nicht eher auf zu erwärmen, als bis sich die Flüssigkeit klärt und der eigentümlich schwammige Niederschlag sich gebildet. Die Auswaschung geht leicht und schnell von Statten; dieselbe

geschieht erst mit Kalilauge haltigem Wasser zur Entfernung des Zinns, dann mit heissem Wasser zur Beseitigung der Alkalien.

3) Dass diese Methode gut, ja am besten anwendbar ist, speziell für Legierungen, haben die an dem Wood'schen, wie dem Rose'schen Metalle angestellten Versuche zur Genüge bewiesen. Besonders bei der Trennung des Rose'schen Metalles zeigen sich die Vorteile dieser Methode, indem man, nach der Fällung des Bleies durch verdünnte Schwefelsäure, im Stande ist, sofort nach dem Neutralisieren der filtrierten Lösung, das Wismut mit alkalischer Zinnchlorürlösung zu fällen.

4) Von den massanalytischen Bestimmungen ist keine zuverlässig und sind dieselben gänzlich zu verwerfen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger, meinen besten Dank auszusprechen für die gefällige Ueberlassung der Arbeit, sowie die freundliche Unterstützung bei derselben.